

100 AÑOS DE LA CIENCIA MACROMOLECULAR: ORIGENES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

Jorge Ayarza*

En el año 2020 se conmemoró el centenario de la aparición de la ciencia macromolecular o ciencia de los polímeros. La investigación pionera del químico alemán Herman Staudinger en 1920, el cual acuñó el término 'polímero', inició esta nueva área de la química. Durante décadas se han desarrollado una inmensa variedad de materiales poliméricos y plásticos con diversas aplicaciones en investigación académica, industria, transporte, salud, y tecnología electrónica. Actualmente, esta ciencia todavía enfrenta muchos retos tanto al nivel de ciencia fundamental como a su ingeniería y aplicaciones tecnológicas. En este artículo se resumen brevemente los hechos históricos trascendentales en el desarrollo de la ciencia macromolecular, y se discuten perspectivas de los retos actuales y del futuro.

Palabras claves: ciencia macromolecular, polímeros, plásticos, ingeniería de materiales, materiales poliméricos avanzados.

El año 2020 conmemoró el centenario de la aparición de la ciencia macromolecular o ciencia de los polímeros. La química contemporánea define a un polímero como una molécula de gran tamaño (macromolécula), es decir, de gran masa molecular que está compuesta por unidades moleculares repetitivas de menor tamaño denominadas "monómeros".¹ Un polímero es usualmente descrito por su composición, estructura química, y distribución de masa molecular. Ejemplos de polímeros naturales son la celulosa, el almidón, las proteínas y los ácidos nucleicos (ADN o ARN); mientras que ejemplos de polímeros sintéticos son los plásticos. A inicios del siglo XX, sin embargo, el concepto de "polímero" no era totalmente claro para la comunidad científica, en parte debido a que las teorías sobre el enlace molecular aún estaban en desarrollo. En 1920, el químico orgánico alemán Hermann Staudinger (**Figura 1**) publicó

*Pritzker School of Molecular Engineering,
The University of Chicago, Estados Unidos de
América. E-mail: rjayarza@uchicago.edu

 <https://orcid.org/0000-0002-1678-4503>



The year 2020 marked the 100th anniversary of the emergence of macromolecular science, also known as polymer science. In 1920, German chemist Herman Staudinger conducted pioneering research in which he coined the term 'polymer', giving rise to a new area of chemistry. Over many decades, a vast repertoire of polymeric materials and plastics were developed, with diverse applications in academic research, industry, transport, health, and electronics. Currently, this science still faces many challenges both at the fundamental research level as well as in engineering and technological applications. In this paper, we summarize the main historical events related to the development of macromolecular science, and also discuss current challenges and future perspectives.

Keywords: macromolecular science, polymers, plastics, material engineering, advanced polymeric materials.

un artículo seminal llamado "Über Polymerisation", o "Sobre polimerización".² En base a sus estudios sobre el caucho, y en contraposición a las teorías moleculares vigentes en su época, él propuso la existencia de macromoléculas compuestas por largas cadenas de pequeñas unidades moleculares enlazadas mediante enlaces covalentes, a las que denominó "polímeros".³ Estudios previos sobre el caucho mediante métodos físicos habían demostrado la existencia de especies de gran masa molecular. Sin embargo, la tesis de célebres químicos orgánicos contemporáneos, tales como Emil Fischer y Heinrich Weinland, era que estas especies eran en realidad agregados coloidales de moléculas pequeñas. En los años siguientes a su publicación, el artículo de Staudinger causó revuelo y un aparente rechazo por la comunidad

1. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. (acceso 15 de Mayo, 2021).
2. Staudinger, H. Über Polymerisation. *Ber. deutsch. Chem. Ges. A/B* **1920**, *53*, 1073-1085.
3. Frey, H.; Johann, T. Celebrating 100 years of "polymer science": Hermann Staudinger's 1920 manifesto. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 8-14. (acceso 15 de Mayo, 2021).



1078

125. H. Staudinger: Über Polymerisation.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]
(Eingegangen am 13. März 1920.)

Vor einiger Zeit hat G. Schroeter¹⁾ interessante Ansichten über die Zusammensetzung von Polymerisationsprodukten, speziell über die Konstitution der polymeren Ketene veröffentlicht. Danach sollen diese Verbindungen Molekülverbindungen darstellen und sollen keine Cyclobutan-Derivate sein, wie früher angenommen wurde²⁾; denn diese polymeren Ketene unterscheiden sich nach den Schroeterschen Untersuchungen in wesentlichen Punkten von Cyclobutan-Derivaten, die durch Synthese aus Aceton-dicarbonester-Derivaten zugänglich sind.

Figura 1. Hermann Staudinger (23 de Marzo, 1881 – 8 de Setiembre, 1965), químico orgánico de nacionalidad alemana, y pionero de la investigación de los polímeros. El artículo seminal de Staudinger, “Über Polymerisation”, publicado en 1920 en la revista científica alemana *Chemische Berichte*, inició la ciencia macromolecular. Imagen adaptada con permiso de *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B 1920*, 53, 1073-1085, Copyright © 1920 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

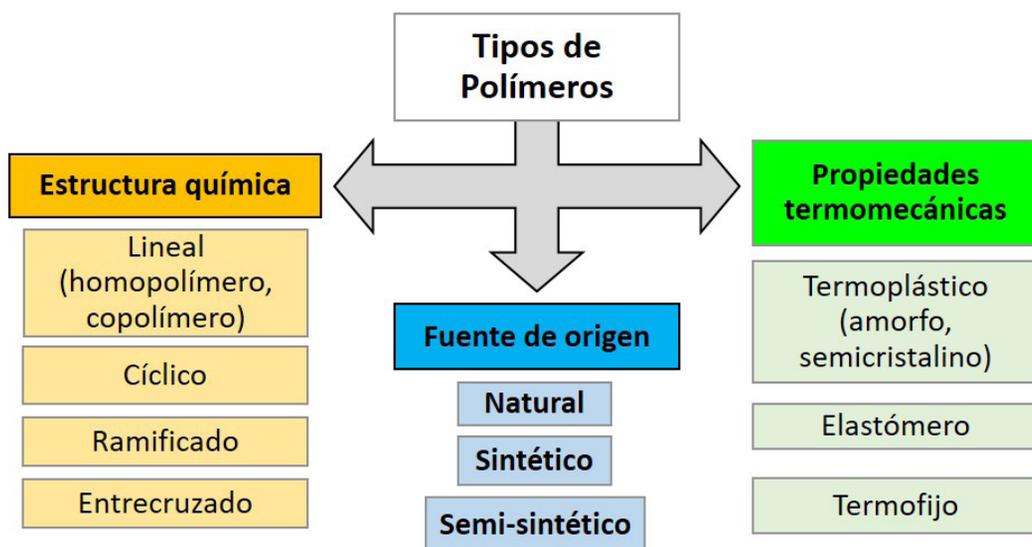


Figura 2. Los polímeros pueden clasificarse en diversos grupos dependiendo de su fuente de origen, estructura química y propiedades termomecánicas.

científica. Sería recién a partir de 1930 que su teoría tomaría importancia ante la creciente cantidad de artículos científicos publicados tanto por él como por otros investigadores, los cuales exploraban las propiedades fisicoquímicas de los polímeros. Mediciones realizadas por viscosimetría en solución y osmometría de membrana confirmaron la gran masa molecular de los polímeros. Estudios de rayos-X realizados por el químico Herman Mark mostraron evidencia directa de los enlaces entre las unidades moleculares.⁴ Asimismo, los estudios sobre la síntesis orgánica de polímeros hechos por Wallace Carothers, químico en jefe de la empresa DuPont, demostraron la formación de poliésteres y poliamidas (e.g. nylon) mediante reacciones orgánicas convencionales.⁵ El legado de Staudinger devendría en un nuevo campo de estudios en la química, la ciencia macromolecular, una parte esencial del entendimiento científico actual, razón por la cual recibió el premio Nobel en 1953.

4. Hermann Staudinger and the Foundation of Polymer Science. (acceso 15 de Mayo, 2021).

5. Wallace Carothers and the Development of Nylon. (acceso 15 de Mayo, 2021).

En la actualidad, la ciencia y tecnología macromolecular sigue siendo una importante área de investigación, con un gran impacto en diversas disciplinas de las ciencias naturales, la ingeniería y la salud. Los materiales poliméricos están ampliamente presentes en la vida cotidiana, desde objetos cotidianos como contenedores plásticos de comida hasta componentes esenciales en dispositivos electrónicos, prótesis, equipos médicos, vehículos de transporte, etc. En la **Figura 2** se muestran las diversas clasificaciones de los polímeros. La dependencia humana de los polímeros, con especial énfasis en los polímeros sintéticos (plásticos), es decir, aquellos derivados del petróleo, continúa creciendo con el avance tecnológico. La eventual escasez del petróleo y otros depósitos fósiles, la contaminación ambiental, la transición hacia un ecosistema verde, el cambio climático, y la creciente necesidad de materiales más especializados y eficientes, presentan un desafío palpable para el desarrollo humano en el futuro cercano. A continuación, describimos algunos de los problemas actuales más relevantes de la ciencia macromolecular, principalmente, con relación a sus aplicaciones en la vida cotidiana, el medio ambiente y en tecnologías avanzadas. Así mismo presentamos los aspectos

generales de las rutas de investigación contemporáneas que buscan dar solución a dichos problemas.

MATERIALES PLÁSTICOS Y SU IMPACTO EN EL MEDIO AMBIENTE

Los materiales plásticos son probablemente el ejemplo más común de polímeros en la vida diaria, estando presentes en las bolsas del supermercado, contenedores de comida, utensilios, vestimentas, muebles, tuberías, dispositivos electrónicos, vehículos, etc. La gran acogida de los plásticos por la industria a inicios del siglo XX se debió principalmente a las óptimas propiedades mecánicas y térmicas de estos materiales, así como a su facilidad de procesamiento. Actualmente, la mayoría de los plásticos son sintetizados a partir de derivados del petróleo, el cual es una mezcla de una gran cantidad de compuestos orgánicos, principalmente alcanos, alquenos, naftenos, aromáticos y asfaltos. Sin embargo, uno de los primeros plásticos industrializados fue el caucho, también llamado jebe natural o látex, obtenido naturalmente del árbol de jebe (*Hevea brasiliensis*). El caucho es el polímero lineal *cis*-1,4-poliisopreno con masa molecular promedio entre 100 y 1000 kDa, posee gran elasticidad, resistencia al agua y puede ser moldeado cambiando la temperatura (i.e. material termoplástico).⁶ En 1839, Charles Goodyear inventó el proceso de vulcanización del caucho. Mediante una reacción con una fuente de azufre a alta temperatura, el caucho puede ser entrecruzado químicamente para formar un material termofijo, es decir, que mantiene su forma aún a alta temperatura.⁶ Las llantas de los automóviles están compuestas de este material. En la actualidad, más de la mitad de la producción mundial de caucho es sintético, fabricado partir de la polimerización de isopreno procedente del petróleo.⁷

Durante el siglo XX, el desarrollo de la ciencia macromolecular permitió la fabricación de una enorme variedad de polímeros plásticos para un sinnúmero de usos (Figura 3). En su puesto laboral en la compañía DuPont, el químico Wallace Carothers (1896-1937) realizó estudios pioneros en la síntesis de jebes sintéticos y otros polímeros mediante el método de polimerización por etapas (*step-growth polymerization*), así como en el desarrollo de teorías sobre la estequiometría de dichas reacciones. Algunos ejemplos de estos polímeros son el neopreno, el nylon y el poli(tereftalato de etileno).⁵ El nylon es la denominación genérica de una variedad de poliamidas presentes en fibras, textiles, moldes, resinas, hilos de pescar, empaques de comida, filamentos industriales, etc. Por otro

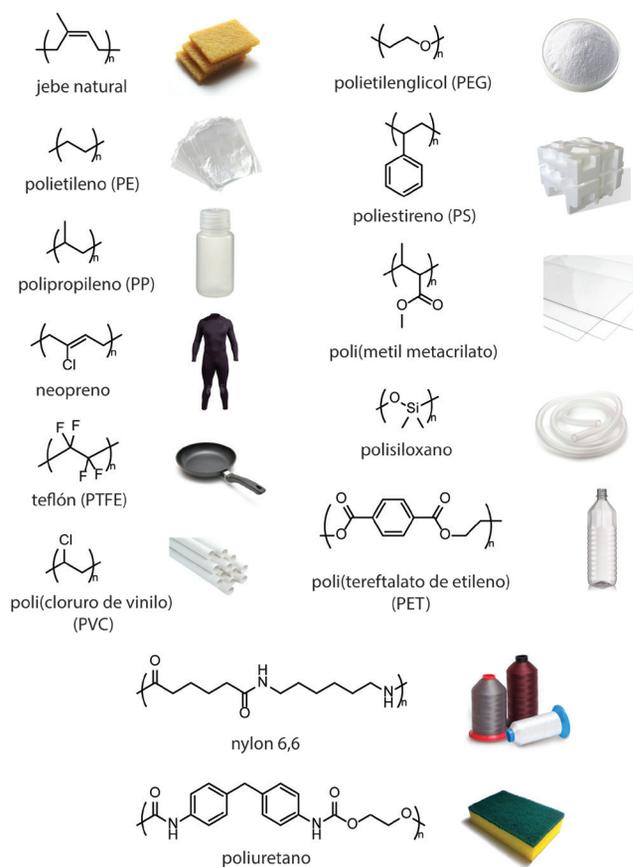


Figura 3. Estructuras químicas de polímeros usados para fabricar materiales plásticos cotidianos. En la Figura 4 se muestran los códigos asociados a los polímeros más comunes.

lado, las botellas desechables de plástico están hechas de poli(tereftalato de etileno) (PET, por sus siglas en inglés), un poliéster de gran resistencia mecánica y fácilmente moldeable a temperatura. El neopreno, nombre comercial del poli(cloropreno), es un jebe sintético presente en trajes de buceo, componentes ortopédicos, accesorios caseros, y aislamiento eléctrico.

Otro ejemplo de un importante avance en la síntesis de polímeros estuvo a cargo de los químicos Karl Ziegler (1898-1973) y Giulio Natta (1903-1979). Ambos desarrollaron novedosos catalizadores en base a sales de metales y compuestos organometálicos para la síntesis de poliolefinas mediante la polimerización en cadena (*chain-growth polymerization*).⁸ Actualmente, se usan versiones mejoradas de los catalizadores originales a nivel industrial para la fabricación de polietileno (HDPE, *high density polyethylene*, y LDPE, *low density polyethylene*) y polipropileno (PP),

6. Cowie, J. M. G.; Arrighi, V. Natural Rubber. In *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007; p. 390.
7. U.S. Synthetic Rubber Program. (acceso 15 de Mayo, 2021).

8. Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. Polymerization with Ziegler-Natta Catalysts. In *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, 4th ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2005; p. 216.

materiales de los cuales están hechos los envases y bolsas plásticos. Concurrente al desarrollo de estos métodos sintéticos, las décadas entre 1910 y 1930 vieron el inicio de la polimerización por radicales libres, método ampliamente usado hasta hoy en día para la polimerización de compuestos orgánicos vinílicos. El químico Paul Flory (1910-1985) sentó la base teórica sobre la cinética de la polimerización por radicales libres.⁹ Diversos grupos de investigación estudiaron los métodos para la generación de radicales libres usando peróxidos, persulfatos, sistemas redox, compuestos azo, etc. mediante energía térmica o luminosa.¹⁰ Compañías como Dow Chemical y I.G. Farben trasladaron los métodos de laboratorio a procesos industriales para la fabricación de poliestireno (PS), material del cual están hechos ciertos envases plásticos y el popularmente conocido “*tecnopor*” en Perú, o “*styrofoam*” en países anglosajones. Asimismo, este método se usó para la fabricación de poliácridatos, comúnmente usados en pinturas, emulsificantes, geles absorbentes, pegamentos, paneles de vidrio, etc. Los ejemplos mencionados anteriormente son solo algunos de la enorme variedad de polímeros disponibles en la actualidad. Otros ejemplos conocidos son los poliuretanos, policarbonatos, poliimidas (Kapton), polisiloxanos (siliconas), poliéteres (polietilenglicol o PEG), fluoropolímeros (Teflon), etc.

En la actualidad, un mundo sin plásticos parece inimaginable. Su producción global ha crecido exponencialmente desde la década de 1950, alcanzando los 380 millones de toneladas métricas (Mt) en 2018.¹¹ La masificación del plástico ha generado un difícil problema medio ambiental relacionado con su desecho y eliminación (Figura 4).¹² El método convencional para desechar el plástico es colocarlo en vertederos y enterrarlo. Sin embargo, problemas logísticos usualmente ocasionan la filtración de parte de estos desechos al ambiente, contaminando ríos, valles, estuarios, playas y el océano. En consecuencia, la flora y fauna se ven afectados directamente. Los desechos plásticos pueden dañar físicamente a los animales y, si son ingeridos, ocasionar problemas de salud ya sea por su acumulación o degradación en compuestos tóxicos.¹³ En 2010, la producción global de plásticos fue de 270 Mt, los desechos acumulados fueron de 275 Mt, de los cuales 99.5 Mt ocurrieron en zonas costeras, y de estos últimos, 31.9 Mt fueron inapropiadamente desechados, y 8 Mt terminaron en el océano.¹¹ Los macroplásticos se aglomeran y flotan en ríos y lagos, eventualmente terminando en el mar, y esparcidos por las corrientes marinas. Una parte de estos plásticos es degradada por acción de la luz ultravioleta y la erosión

(a) Código ASTM de identificación de resinas plásticas



(b) Contaminación de plásticos en el ambiente



(c) Manejo de residuos plásticos en EE. UU.

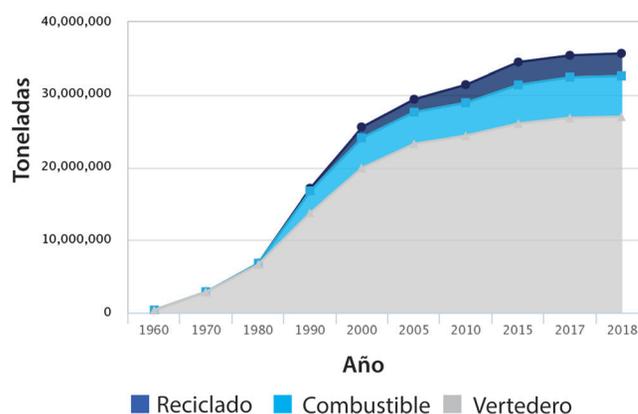


Figura 4. La problemática del desecho y reciclaje de los plásticos. (a) Los objetos plásticos usualmente tienen impreso un símbolo triangular que identifica el polímero del cual están hechos, lo cual facilita su separación para desecho y, en algunos casos, su reciclaje. (b) Desechos plásticos en zonas costeras. Plásticos flotando en la superficie marina. (c) Manejo de residuos plásticos en EE. UU. de 1960 a 2018. Como se aprecia en el gráfico, incluso en países desarrollados como Estados Unidos, la mayor cantidad de desechos plásticos terminan en vertederos. Sin embargo, el porcentaje de reciclaje y conversión de plásticos a combustible continúa creciendo. Aun así, debido a errores en el manejo de los desechos y a la erosión de materiales plásticos en diversos artículos de uso cotidiano, una cantidad considerable de estos termina en el medio ambiente, principalmente en zonas costeras y masas de agua. Fuente de imágenes: (b) derecha, Antoine Giret/Unsplash, izquierda, Naja Bertolt Jensen/Unsplash, (c) US Environmental Protection Agency.

marina, generando residuos de menor tamaño llamados microplásticos, los cuales a su vez se sedimentan en el lecho marino o son ingeridos por la fauna. Los microplásticos también se originan por el desgaste o la erosión de materiales presentes en los productos cosméticos, textiles, neumáticos, pinturas, materiales de empaque, mezclas pulidoras, etc.¹³

9. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, 1st ed.; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
 10. Braun, D. *Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes*. *Int. J. Polym. Sci.* **2009**.
 11. Ritchie, H.; Roser, M. *Plastic Pollution*. (acceso 15 de Mayo, 2021).
 12. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. *Production, use, and fate of all plastics ever made*. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700782.

13. Lim, X. *Microplastics are everywhere — but are they harmful?* *Nature* **2021**, *593*, 22-25.
 14. Tullo, A. H. *Plastic has a problem; is chemical recycling the solution?* (acceso 15 de Mayo, 2021).

Adicionalmente, nuevas investigaciones sugieren que la mayor cantidad de los plásticos en el océano terminan enterrados en las zonas costeras.¹¹

La problemática de los desechos plásticos presenta un gran desafío logístico, económico y científico.^{14,15} Por un lado, a nivel logístico, existe un creciente interés local e internacional de regular la emisión y el uso de plásticos potencialmente dañinos para el medio ambiente. Por ejemplo, el reemplazo de las bolsas desechables de supermercado por otras más duraderas, la prohibición del uso de sorbetes, la prohibición de ciertas sustancias tóxicas en plásticos cotidianos (bisfenol A en botellas), entre otros. Por otro lado, a nivel científico y económico, dos áreas de estudio prominentes son el reciclaje de plásticos y la fabricación de materiales biodegradables.

Como se sabe, los polímeros sintéticos están compuestos por largas cadenas de enlaces covalentes carbono-carbono (C-C) y en menor proporción por otros tipos de enlaces como ésteres, éteres, amidas, carbonatos, uretanos, etc. La gran estabilidad de dichos enlaces, a lo cual obedecen las óptimas propiedades térmicas y mecánicas estos materiales, es probablemente el mayor obstáculo para su reciclaje. La dificultad conlleva a su vez un problema económico, puesto que para que el reciclaje sea favorable, su costo debe ser comparable al de la producción de monómeros y polímeros prístinos. Existen dos métodos principales para el reciclaje: el físico y el químico. El método físico, aplicable solo para polímeros termoplásticos, consiste en limpiar el plástico y volverlo a moldear mecánicamente a alta temperatura. Un ejemplo clásico de este proceso es el que se aplica a las botellas descartables de PET. Sin embargo, el proceso está limitado en cuanto al número de veces que se puede realizar antes de que el polímero pierda su consistencia original, usualmente un máximo de 6 ciclos de reciclaje. Esto ocurre debido a que la energía mecánica y térmica rompen cierta cantidad de enlaces covalentes durante el tratamiento. En la actualidad, solo entre el 10-30 % del plástico se recicla por este método, siendo los principales polímeros reciclados el PET, polietileno, polipropileno y ciertas resinas.¹⁴

Por otro lado, el método químico comprende diversas posibilidades.¹⁴ Una de ellas es degradar el polímero químicamente para regenerar los monómeros o, en su defecto, oligómeros polimerizables. Un oligómero es un polímero de pequeña longitud. Un ejemplo es la despolimerización química del PET en bis(2-hidroxietil) tereftalato, o incluso en ácido terftálico y etilenglicol. Otra alternativa es carbonizar el polímero mediante pirólisis para generar combustibles,

método que se aplica exclusivamente a polímeros carentes de oxígeno en su estructura química como el polietileno o polipropileno. Adicionalmente, algunos polímeros son degradables por ciertos microorganismos como bacterias. En 2016, un grupo de investigadores japoneses identificó una bacteria llamada *Ideonella sakaiensis* capaz de degradar PET, cuando analizaban muestras de tierra en una planta de reciclaje.¹⁶ Finalmente, es posible modificar el polímero original para darle nuevas propiedades y usos. Por ejemplo, un grupo de investigación de la Universidad de Carolina del Norte en Chapel Hill trabaja en métodos sintéticos para activar y modificar los enlaces C-H de polímeros convencionales como polietileno o polipropileno usando radicales libres.¹⁷

En adición al reciclaje, existe un gran interés por el desarrollo de plásticos biodegradables, es decir, aquellos que se descomponen con relativa rapidez en la naturaleza sin generar desechos tóxicos. En general, un polímero se considera biodegradable cuando los enlaces que lo componen son susceptibles a la descomposición por efecto de sustancias biológicas (e.g. enzimas en animales, plantas y microorganismos). El desarrollo de estos materiales conlleva dos grandes retos principalmente. Por un lado, se necesitan fuentes alternativas de monómeros que sean abundantes y sostenibles ecológicamente. Por ejemplo, se han desarrollado métodos para descomponer la lignina, una compleja mezcla de polímeros orgánicos presente en los tejidos de las plantas, y transformarla en materias primas tales como biocombustible y oligómeros polimerizables.¹⁸ Por otro lado, para que el material biodegradable sea útil, este debe tener propiedades físicas comparables a las de los plásticos convencionales.¹⁹ Por ejemplo, en el caso de las bolsas biodegradables de supermercado, estas deben ser capaces de resistir cierto nivel de peso, y ser considerablemente resistentes a la humedad, al menos durante el periodo de uso. La investigación en métodos químicos para reciclaje de polímeros y en polímeros biodegradables son áreas con gran potencial de desarrollo que permitirán disminuir la huella ambiental de la creciente demanda de plásticos.

MATERIALES POLIMÉRICOS AVANZADOS

Actualmente, la producción industrial de plásticos se enfoca principalmente en polímeros *commodities* de uso único (e.g. polietileno, polipropileno, PET, poliestireno, etc.). Como se mencionó anteriormente, la mayor parte de estos materiales termina como relleno en vertederos o acumulándose en el medio ambiente. Por lo tanto, existe

K. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science* **2016**, 351, 1196–1199.

17. Halford, B. A radical way to upcycle polymers.

18. Lee, S.; Kang, M.; Bae, J.; Sohn, J.; Sung, B. H. Bacterial Valorization of Lignin: Strains, Enzymes, Conversion Pathways, Biosensors, and Perspectives. *Front. bioeng. biotechnol.* **2019**, 7, 1–18.

19. Washam, C. Plastics Go Green. *ChemMatters* **2010**, 4, 10–12.

15. 7 Things You Didn't Know About Plastic (and Recycling). (acceso 15 de Mayo, 2021).

16. Yoshida, S.; Hiraga, K.; Takehana, T.; Taniguchi, I.; Yamaji, H.; Maeda, Y.; Toyohara, K.; Miyamoto, K.; Kimura, Y.; Oda,

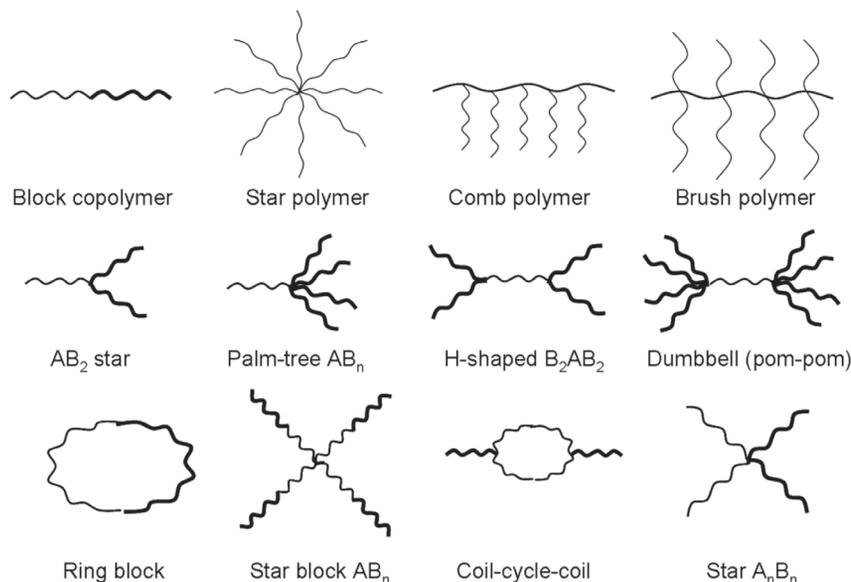


Figura 5. Nuevos métodos de polimerización controlada permiten sintetizar polímeros con diversas arquitecturas moleculares para usos especializados. (imagen de dominio público en wikipedia commons)

una creciente necesidad de mejorar la sostenibilidad de su fabricación, así como su reincorporación en el ciclo de vida. Adicionalmente, los polímeros son útiles para el desarrollo de materiales con usos sofisticados, por lo cual actualmente se investigan métodos sintéticos más finos y controlables que les confieran nuevas propiedades.

Los sistemas biológicos poseen un fino control para la fabricación de polímeros tales como proteínas, ácidos nucleicos (ADN y ARN) y polisacáridos, con estructuras químicas, longitudes y propiedades definidas. Aunque los métodos sintéticos modernos aún no han alcanzado tal grado de control, se han dado avances que permiten sintetizar polímeros con diversas arquitecturas para usos especializados (**Figura 5**). El primer ejemplo de una polimerización controlada, también llamada polimerización viva (*living polymerization*) fue hecho por Michael Szwarc en 1956, el cual demostró la polimerización aniónica de estireno.²⁰ El desarrollo de catalizadores organometálicos para la metátesis de olefinas a cargo de Robert Grubbs y Richard Schrock permitió el desarrollo de la polimerización ROMP (*ring-opening metathesis polymerization*) a partir de olefinas cíclicas.²⁰ La década de 1990 vio el inicio de nuevos métodos de polimerización controlada de olefinas por radicales libres. Ejemplos de estos métodos son la polimerización RAFT (*reversible addition-fragmentation chain-transfer*) desarrollada por Ezio Rizzardo, y la polimerización ATRP (*atom-transfer radical polymerization*) desarrollada

por Krzysztof Matyjaszewski.^{21,22} Estos métodos encontraron utilidad en la fabricación de materiales especializados tales como componentes en circuitos electrónicos, vehículos para la biodistribución de medicinas en el cuerpo humano, y materiales sensibles a estímulos (e.g. sensores y actuadores).

Los materiales poliméricos sensibles a estímulos (*stimuli-responsive polymer*), es decir, aquellos que alteran sus propiedades físicas o químicas ante estímulos externos tales como la luz, el calor, la humedad o la energía mecánica han sido estudiados activamente en las últimas décadas.²³ El propósito es desarrollar materiales que se adapten mejor a las condiciones ambientales en las que se encuentran, para así mejorar su eficacia y prolongar su tiempo de vida útil. Los polímeros sensibles a la luz son usados, por ejemplo, en nanolitografía para la fabricación de patrones en dispositivos, en medicina para formar pegamentos y resinas, y en impresiones.²⁴ Por otro lado, el desarrollo de polímeros que se adapten a las condiciones de estrés mecánico o fallas estructurales podrían ser útiles en estructuras, chasis de vehículos o prótesis. A inicios de la década del 2000, se introdujo el concepto de materiales poliméricos auto-regenerables (*self-healing polymers*). Diversos investigadores fabricaron materiales sintéticos que se podían “curar” tras sufrir un corte o fractura, emulando el proceso que ocurre naturalmente en la piel o los huesos en humanos (**Figura 6a**).²⁵⁻²⁷ En un área relacionada, se desarrollaron polímeros mecanóforos (*mechanophore*), es decir, aquellos que ante

20. Grubbs, R. B.; Grubbs, R. H. 50th Anniversary Perspective: Living Polymerization Emphasizing the Molecule in Macromolecules. *Macromolecules* **2017**, *50*, 6979–6997.

21. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer* **2008**, *49*, 1079-1131.

22. Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. Nanostructured functional

materials prepared by atom transfer radical polymerization. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 276–288.

23. Wei, M.; Gao, Y.; Li, X.; Serpe, M. J. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 127-143.

24. Bertrand, O.; Gohy, J. F. Photo-responsive polymers: synthesis and applications. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 52-73.

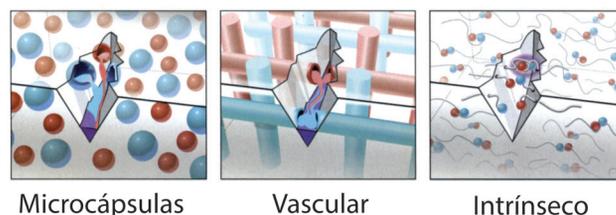
25. White, S.; Sottos, N.; Geubelle, P. et al. Autonomic healing of

un estímulo mecánico producen una señal como un cambio estructural, cambio de color o generación de alguna respuesta química.²⁸ Adicionalmente, existe un gran interés en fabricar polímeros que funcionen como músculos artificiales para aplicaciones ortopédicas y en robótica.

A la par del desarrollo de métodos químicos para la síntesis y modificación de los polímeros, emergieron novedosas tecnologías para su ingeniería y procesamiento. La manufactura por adición, popularmente conocida como “impresión 3D” es una de esas tecnologías que revolucionaron la fabricación de materiales poliméricos (**Figura 6b**). El método clásico para fabricar una estructura a base de un polímero es el moldeado en una matriz rígida con la forma deseada. El polímero puede ser sintetizado directamente en el molde, o puede ser moldeado a alta temperatura post-síntesis. Las principales desventajas de este método son la necesidad de fabricar un molde específico para cada estructura, y el costo energético asociado al proceso de moldeado. Por otro lado, en la manufactura por adición, el polímero se deposita capa por capa usando un inyector, una fuente de energía térmica o luminosa (láser) y un software que guía el proceso. Diversas tecnologías se han desarrollado siguiendo tal principio. Ejemplos comunes son el moldeado por deposición fundida (*fused deposition molding*), el sinterizado selectivo por láser (*selective laser sintering*), la estereolitografía (*stereolithography*), la fotopolimerización en cubeta (*vat photopolymerization*), entre otros.^{29,30} Estos métodos permiten la fabricación de estructuras con mayor fineza, eficacia y complejidad, previamente inaccesibles con el método de moldeado. La manufactura por adición se ha vuelto una tecnología comercial y ha cobrado importancia en distintas áreas tales como la industria automotriz, la aeronáutica, la electrónica, la medicina, etc. Además, continúa siendo un área activa de investigación tanto a nivel académico como industrial.

En conclusión, la ciencia macromolecular ha cambiado marcadamente la vida humana, y continúa siendo un área fundamental en el desarrollo científico y tecnológico. A pesar de tener un inicio accidentado a principios del siglo XX, el conocimiento sobre la física y química de los polímeros se expandió rápidamente. Esto permitió el desarrollo de novedosos materiales con un sinfín de aplicaciones en diversas áreas tales como el transporte, la construcción, la

(a) Polímeros auto-regenerables



(b) Manufactura por adición

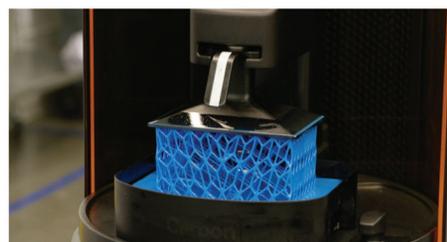


Figura 6. Materiales poliméricos avanzados. (a) Diferentes métodos inspirados en la biología para impartir propiedades auto-regenerativas a materiales poliméricos. Ante una fractura del material, microcápsulas o sistemas vasculares que contienen soluciones de polímeros entrecruzables permiten reparar el daño. Alternativamente, el material puede ser intrínsecamente regenerable al contener enlaces lábiles que pueden reformarse después de una fractura (b) La manufactura por adición permite la fabricación rápida y eficiente de estructuras de mayor complejidad que el método tradicional con moldes. Ejemplo de una impresión 3D usando la fotopolimerización en cubeta (*vat photopolymerization*). Fuente de las imágenes: (a) Imagen adaptada con permiso de American Scientist 2011, 99, 392-399, Copyright © 2011 American Scientist, Sigma Xi, The Scientific Research Honor Society; (b) © 2021 Fast Radius, Inc.

medicina, la electrónica, etc. Actualmente, esta ciencia todavía enfrenta muchos retos tanto al nivel de ciencia fundamental como a su ingeniería y aplicaciones tecnológicas.

Recibido: 19 de abril de 2021

Aceptado en forma final: 30 de septiembre de 2021

polymer composites. *Nature* **2001**, 409, 794–797.

26. White, S. R.; Blaiszik, B. J.; Kramer S. L. B.; Olugebefola, S. C.; Moore, J. S., Sottos, N. R. Self-healing Polymers and Composites: Capsules, circulatory systems and chemistry allow materials to fix themselves. *American Scientist* **2011**, 99, 392-399.
27. Ying, H., Zhang, Y. & Cheng, J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3218.
28. De Bo, G. Polymer Mechanochemistry and the Emergence of the Mechanophore Concept. *Macromolecules* **2020**, 53, 7615–7617.

29. Boydston, A. J.; Cui, J.; Lee, C.; Lynde, B. E.; Schilling, C. A. 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Integrating Chemistry and Engineering to Enable Additive Manufacturing with High-Performance Polymers. *ACS Macro Lett.* **2020**, 9, 1119–1129.
30. Tumbleston, J. R.; Shirvanyants, D.; Ermoshkin, N.; Janusziewicz, R.; Johnson, A. R.; Kelly, D.; Chen, K.; Pinschmidt, R.; Rolland, J. P.; Ermoshkin, A.; Samulski, E. T.; DeSimone, J. M. Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science* **2015**, 347, 1349–1352.

BIBLIOGRAFÍA Y ENLACES DE INTERÉS

Frey, H.; Johann, T. Celebrating 100 years of “polymer science”: Hermann Staudinger’s 1920 manifesto. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 8-14. (acceso 15 de Mayo, 2021).

Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700782.

Grubbs, R. B.; Grubbs, R. H. 50th Anniversary Perspective: Living Polymerization Emphasizing the Molecule in Macromolecules. *Macromolecules* **2017**, *50*, 6979-6997.

Wei, M.; Gao, Y.; Li, X.; Serpe, M. J. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 127-143.

Boydston, A. J.; Cui, J.; Lee, C.; Lynde, B. E.; Schilling, C. A. 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Integrating Chemistry and Engineering to Enable Additive Manufacturing with High-Performance Polymers. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 1119-1129

CÓMO CITAR ESTE ARTÍCULO

Ayarza, J.: 100 años de la ciencia macromolecular: orígenes y perspectivas de futuro. *Revista de Química*, **2021**, *35*(2) 36-43. <https://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/24294>